

⑤1

Int. Cl. 2:

C07 F 7/22

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

△ GB 1501 673

DT 24 44 786 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 44 786

②1

Aktenzeichen:

P 24 44 786.7

②2

Anmeldetag:

19. 9. 74

④3

Offenlegungstag:

8. 4. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Alkylzintrichloriden

⑦1

Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

⑦2

Erfinder:

Buschhoff, Max, Dipl.-Chem. Dr., 4628 Lünen;
Müller, Karl Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 4712 Werne

DI 2444/86 A1

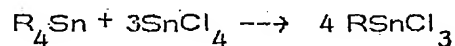
ORIGINAL INSPECTED

⊕ 3.76 609 815/1252

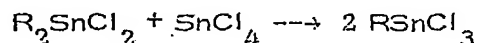
5/90

Verfahren zur Herstellung von Alkylzintrichloriden

Alkylzintrichloride sind wichtige Vorstufen zur Herstellung von Polyvinylchlorid-Stabilisatoren. Die Übertragung von Alkylgruppen auf das Zinnatom kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden (W. P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967, Seite 16 - 35). Man erhält jedoch meistens ein Gemisch höheralkylierter Zinnchloride. Das gilt insbesondere für die Herstellung der Alkylzintrichloride aus Zinntetrachlorid und Alkylaluminiumverbindungen. Hier entsteht ein Gemisch aus Trialkylzintrichlorid und Tetraalkylzinn. Die niederen Alkylierungsstufen sind dann durch die sogenannte Komproportionierung zugänglich (loc. cit., Seite 41 - 43). Alkylzintrichloride erhält man z. B. durch Komproportionierung von Tetraalkylzinn mit Zinntetrachlorid:



Die Herstellung der Alkylzintrihalogenide nach diesem Verfahren ist aber auf wenige Alkylgruppen (z. B. die Vinylgruppe) beschränkt und verläuft nur in einem speziellen Lösungsmittel ($POCl_3/P_2O_5$). Der Grund für diese Schwierigkeit ist darin zu sehen, daß sich der zur vollständigen Komproportionierung nötige Schritt



nur in Ausnahmefällen verwirklichen läßt. Es sind jedoch Methoden entwickelt worden, nach denen Alkylzintrichloride neben Dialkylzinn- bzw. Trialkylzintrichloriden entstehen (DT-PS 1 161 893, GB-PS 739 883).

Aus solchen Gemischen können Alkylzintrichloride z. B. durch Destillation erhalten werden. Diese Methode wird aber infolge der hohen Siedepunkte der längerkettigen Alkylzintrichloride stark eingeschränkt und läßt sich technisch nur für die Herstellung der kurzkettigen ($\leq C_4$) Alkylzintri-

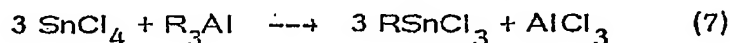
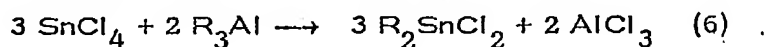
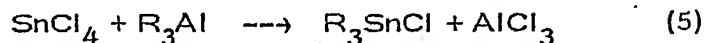
chloride verwenden.

Die einfachste Möglichkeit, Alkylzinntrichloride herzustellen, wäre der Austausch eines Chloratoms am SnCl_4 durch eine Alkylgruppe, eine gezielte Monoalkylierung. Mit den technisch leicht zugänglichen Aluminiumtrialkylen ist eine Monoalkylierung des SnCl_4 bislang nicht befriedigend gelungen. Es lassen sich jedoch Alkylzinntrichloride durch Monoalkylierung mit Alkylaluminiumalkoxiden aus SnCl_4 herstellen (DT-OS 2 304 617, W. P. Neumann: Ann. Chem. 653 (1962) 163). Dabei wird aber der große wirtschaftliche Vorteil, den die Aluminiumtrialkyle bei Alkylierungsreaktionen gegenüber anderen Alkylierungsmitteln besitzen, eingeschränkt. Mit Alkylaluminiumalkoxiden lassen sich nämlich pro Aluminiumatom maximal zwei Alkylgruppen übertragen.

Nach den DT-AS 1 157 617 und 1 164 407 ist es möglich, unter Verwendung der Alkylaluminium-Aether-Komplexe oder Alkylaluminium-Amin-Komplexe Trialkylzinnverbindungen und Dialkylzinnverbindungen, bzw. deren Gemische, je nach stöchiometrischem oder nicht stöchiometrischem Umsatz, herzustellen. Nach dieser Methode war die Herstellung von Monoalkylzinnverbindungen bisher nicht möglich.

In einer zeitlich später liegenden Veröffentlichung (Liebigs Ann. Chem. 653 (1962) 160) schreibt W. P. Neumann sogar:

"Es war nun zu prüfen, ob die Umsetzung der Aluminiumalkyle mit Zinntetrachlorid so zu lenken sei, daß man nach den Gleichungen



wahlweise die verschiedenen Organozinnhalogenide herstellen kann. In den durch Gleichung (5) und (6) wiedergegebenen Fällen gelang das Vorhaben tatsächlich befriedigend, wenn das entstehende AlCl_3 unter Komplexbildung mit Äthern oder Aminen aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. . . . Die Umsetzung (7) konnte bisher nicht verwirklicht werden. "

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß sich die obengenannte Umsetzung (7) doch verwirklichen läßt, wenn man die erfindungsgemäßen Merkmale beachtet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkylzinntrichloriden durch Monoalkylierung von Zinntetrachlorid ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumtrialkyle oder Alkylaluminiumhalogenide in Form ihrer Donor-Komplexe mit Äthern oder tertiären Aminen in für Monoalkylzinnverbindungen stöchiometrischen Mengen bei niedrigen Temperaturen mit Zinntetrachlorid umsetzt.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 70°C, durchgeführt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich die Donor-Komplexe der Alkylaluminiumverbindungen z. B. mit Diäthyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol usw., Triäthylamin, Pyridin oder Dimethylanilin usw. .

Einige Donor-Komplexe, z. B. die mit Tetrahydrofuran oder Pyridin, alkylieren das SnCl_4 zu einem Produktgemisch $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 1$ bis 4),

In dem jedoch immer das Alkylzinntrichlorid den Hauptbestandteil darstellt.

Als besonders günstig im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens erweist sich der Di-n-butyläther-Komplex sowohl mit Trialkylaluminium als auch mit Alkylaluminiumhalogeniden. Man erhält Alkylzinntrichloride mit einem Gehalt von etwa 90 - 93 Gew.-%. Dieser Gehalt läßt sich noch auf 97 % steigern, wenn man auch das SnCl_4 als Aetherat-Komplex einsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkylzinntrichloriden soll im folgenden näher erläutert werden:

Zunächst mischt man in an sich bekannter Weise die Alkylaluminiumverbindungen in einer geeigneten Apparatur unter Schutzgas mit dem gewünschten Donor. Dann setzt man die gebildete Alkylaluminium-Komplexverbindung ebenfalls unter Schutzgas mit dem SnCl_4 oder gegebenenfalls einer Mischung aus SnCl_4 und Di-n-butyläther in einem solchen Molverhältnis um, daß auf jedes Sn-Atom eine Alkylgruppe entfällt, und zwar zweckmäßigerweise, indem man das SnCl_4 in der Apparatur vorlegt und die Alkylaluminium-Komplexverbindung bei guter Durchmischung zufließen läßt. Da dies ein exothermer Vorgang ist, sorgt man durch eine gute Kühlung dafür, daß während der Umsetzung eine niedrige Temperatur eingehalten wird. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Umsetzung der Reaktionspartner bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise bei 40°C vorgenommen wird. Bei höherer Temperatur entsteht ein größerer Anteil an Nebenprodukten. Außerdem besteht die Gefahr der Zersetzung der Donorkomplexe der Aluminiumverbindungen.

Nach beendeter Umsetzung und Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt und in

Eiswasser gegeben. Ein geeignetes Lösungsmittel ist z. B. Di-n-butyläther. Das Verdünnen mit Di-n-butyläther entfällt, wenn er von vornherein zum SnCl_4 gegeben wird. Die nachträgliche Zugabe von Di-n-butyläther hat auf die Produktzusammensetzung keinen Einfluß mehr. Die Aetherzugabe geschieht lediglich aus Gründen einer besseren Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Wird auf die Zugabe von z. B. Di-n-butyläther verzichtet, so muß, insbesondere bei der Herstellung von RSnCl_3 mit kurzkettigem R, die wäßrige Phase mehrmals mit z. B. Di-n-butyläther extrahiert werden. Nach der Phasentrennung und Abdestillieren des Di-n-butyläthers erhält man Alkylzintrichlorid, dem unterschiedliche Mengen an höher alkylierten Zinnchloriden, resp. Tetraalkylzinn, beigemischt sind.

Beispiel 1

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man unter Rühren und Kühlen bei 40°C zu 260,5 g (1 Mol) SnCl_4 171 g $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ (entsprechend 0,33 Mol Tri-n-octylaluminium). Man läßt nach beendeter Zugabe noch etwa 30 Minuten lang bei 40°C rühren und tropft dann ebenfalls unter Rühren und Kühlen bei 40 - 50°C 260 g (2 Mol) Di-n-butyläther zu. Man läßt nun nach Beendigung dieser Zugabe weitere 15 Minuten lang ohne Heizung oder Kühlung rühren und gibt anschließend das Reaktionsgemisch unter Kühlung in 200 ml Eiswasser. Dabei hält man die Temperatur bei höchstens 50 - 70°C. Nach Phasentrennung destilliert man den Di-n-butyläther bei vermindertem Druck aus der Aetherphase ab und erhält das $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$ als hell- bis dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 322 g (90 %, bezogen auf eingesetztes Sn).

Die gaschromatographische Analyse einer mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ umgesetzten Probe ergab einen Gehalt an $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$ von 93 Gew.-%.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur gibt man unter Rühren zu 260,5 g (1 Mol) SnCl_4 innerhalb von 5 Minuten 260 g (2 Mol) Di-n-butyläther. Dabei steigt die Temperatur auf etwa 60°C. Da dieses Reaktionsgemisch zwischen 40 und 50°C fest wird, nimmt man die weitere Umsetzung mit dem $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ bei 50°C und im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben vor. Die Ausbeute beträgt 90 %; der gaschromatographisch ermittelte Gehalt an $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$ beträgt 97 %.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben setzt man SnCl_4 mit $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ um, jedoch verzichtet man auf eine weitere Zugabe von D-n-butyläther. Nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches extrahiert man die wäßrige Phase 2 - 3 x mit je 70 - 100 ml Di-n-butyläther und isoliert das Reaktionsprodukt wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhält eine Ausbeute von 90 %; der gaschromatographisch ermittelte Gehalt an $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$ beträgt 97 %.

Beispiel Nr.	Al-alkyl- Verbindung	Donor	Temp. °C	% Aus- beute	RSnCl ₃ in Gew. - % ³⁾
4	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	(C ₄ H ₉) ₂ O	40	90	95
5	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	(C ₄ H ₉) ₂ O	70	85	91
6	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	(C ₂ H ₅) ₂ O	30	80	87
7	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	Dioxan	40	80	84
8	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	THF ¹⁾	30	80	72
9	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	Anisol	30	80	91
10	C ₈ H ₁₇ AlCl ₂	(C ₄ H ₉) ₂ O	40	90	99
11	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	Pyridin	30	60	77
12	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	(C ₂ H ₅) ₃ N	30	60	89
13	(C ₈ H ₁₇) ₃ Al	DMA ²⁾	30	60	79
14	(C ₁₈ H ₃₇) ₃ Al	(C ₄ H ₉) ₂ O	50	80	85
15	(C ₄ H ₉) ₃ Al	(C ₄ H ₉) ₂ O	40	85	87
16	(C ₄ H ₉) ₃ Al	THF ¹⁾	30	80	68
17	(C ₄ H ₉) ₃ Al	(C ₂ H ₅) ₂ O	30	70	65
18	(C ₄ H ₉) ₃ Al	Anisol	40	80	73

1) Tetrahydrofuran

2) Dimethylanilin

3) Flächen % im Gaschromatogramm

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Alkylzinntrichloriden durch Monoalkylierung von Zinntetrachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumtrialkyle oder Alkylaluminiumhalogenide in Form ihrer Donor-Komplexe mit Äthern oder tertiären Aminen in für Monoalkylzinnverbindungen stöchiometrischen Mengen bei niedrigen Temperaturen mit Zinntetrachlorid umsetzt.
- 2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 70°C, durchgeführt wird.